

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/066072 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019606
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 28 日 (28.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-001309 2004 年 1 月 6 日 (06.01.2004) JP  
特願 2004-342084  
2004 年 11 月 26 日 (26.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番

地 1 Kyoto (JP). 日本電信電話株式会社 (NIPPON  
TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町二丁目 3 番  
1 号 Tokyo (JP). パイオニア株式会社 (PIONEER  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1538654 東京都目黒区  
目黒 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). ローム株式会社  
(ROHM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市  
右京区西院溝崎町 2 1 番地 Kyoto (JP).

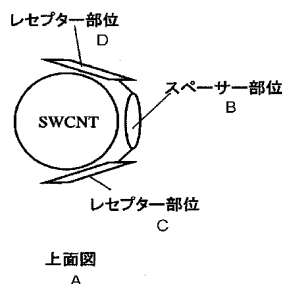
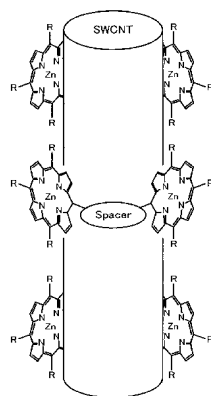
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 直樹 (KO-  
MATSU, Naoki) [JP/JP]; 〒5202192 滋賀県大津市瀬田  
月輪町 国立大学法人滋賀医科大学内 Shiga (JP). 大須  
賀 篤弘 (OSUKA, Atsuhiko) [JP/JP]; 〒6068502 京都府  
京都市左京区北白川追分町 国立大学法人京都大学内  
Kyoto (JP). 磯田 正二 (ISODA, Seiji) [JP/JP]; 〒6110011  
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学内 Ky-  
oto (JP). 中嶋 直敏 (NAKASHIMA, Naotoshi) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE AND METHOD OF PURIFYING THE SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ及びその精製方法



- A TOP VIEW  
B SPACER SITE  
C RECEPTOR SITE  
D RECEPTOR SITE

(57) Abstract: It is intended to purify single-wall carbon nanotubes (SWCNT) and to render the diameter and length of purified single-wall carbon nanotubes selectable. Carbon nanotubes are purified through the step of adding carbon nanotubes to a solution having, dissolved therein, a template compound composed of receptor sites containing a conjugated cyclic structure and a spacer site for immobilizing multiple receptor sites to thereby extract specified carbon nanotubes into the solution and the step of recovering the extracted carbon nanotubes.

(57) 要約: 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を精製するとともに、精製された単層カーボンナノチューブの直径、長さを選別可能とする。共役環状構造を含むレセプター部位と前記レセプター部位を複数固定するためのスペーサー部位とで構成されるテンプレート化合物が溶解された溶液中にカーボンナノチューブを添加し、特定のカーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程と、抽出したカーボンナノチューブを回収する工程により、カーボンナノチューブを精製する。



WO 2005/066072 A1



〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎 6 丁目 1 0 番 1 号  
国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 村上 裕人 (MU-  
RAKAMI, Hiroto) [JP/JP]; 〒8528521 長崎県長崎市文  
教町 1-1-4 国立大学法人長崎大学内 Nagasaki (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京  
都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビル  
ディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### カーボンナノチューブ及びその精製方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、直径の選別が可能なカーボンナノチューブの精製方法及び精製されたカーボンナノチューブに関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、直径が数ナノメートルから数十ナノメートルの筒状炭素材料であるカーボンナノチューブは、例えば超高集積化が可能な分子素子、水素を始めとする各種ガスの吸蔵材料、電界放出ディスプレイ(FED)用部材、電極材料、樹脂成形品用添加材などの機能性材料として注目されている。

[0003] カーボンナノチューブの製造法として、アーク放電法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、レーザー気化法等があるが、何れの手法においても、その粗生成物にはカーボンナノ微粒子などの大量の不純物が存在している。更に触媒を使用する方法であれば、金属超微粒子も多数残留することになる。この為、上記した微粒子不純物を分離するとともに、カーボンナノチューブを精製することが必要とされている。フラーレン類(C60等)は、トルエン等のある特定の有機溶剤に溶解する。その溶液を利用して、クロマトグラフィー等により99%以上の純度まで精製されている。しかし、カーボンナノチューブは溶剤に溶解しないために、クロマトグラフィーのような精製技術を利用することが出来ず、前記不純物の分離精製を困難なものとしている。

[0004] 公知のカーボンナノチューブの分離精製法には以下のようなものがある。

- 1) カーボンナノチューブを超音波洗浄機などで分散させ、クロマトグラフィーで分離する(下記特許文献1)。
- 2) 遠心法において液中の沈降速度の差により分離する(下記非特許文献1)。
- 3) グラファイト片ないしカーボンナノ微粒子と、カーボンナノチューブの耐酸化能力(燃焼温度)の差を利用して、気相中で加熱することにより分離する。(下記非特許文献2)。
- 4) 硝酸、塩酸、過酸化水素水などの酸の中に分散させ、加熱・攪拌して酸化除去す

る(下記非特許文献3)。

5) 帯電させて、金属タイプと絶縁タイプのカーボンナノチューブを分離する(下記特許文献2)。

6) 電気泳動により分離・回収する(下記特許文献3)。

7) 溶媒に分散させて、メンブレンフィルタで濾過する。等が報告されている。しかし、精製方法としては未だ決定的なものが報告されていない。

[0005] 一方、カーボンナノチューブの分離精製や液相中での反応を可能とする目的で、カーボンナノチューブの可溶化が多くの研究者により試みられている。カーボンナノチューブの可溶化はこれまで、1) 強酸等でカーボンナノチューブを処理することにより、その末端や欠陥部位を官能基化し、そこから共有結合を介して脂溶性の高い部位を導入することで可溶化する手法、2) 非共有結合を介して脂溶性の高い部位を導入することで可溶化する手法、が知られている。2) はカーボンナノチューブの構造を傷つけることなく、精製前と変わらない形で回収でき、より簡便なことから、1) に比べて優れた手法といえる。ごく最近では、プロトポルフィリンを可溶化試剤として用いることが報告されている(下記非特許文献4)。しかしながら、可溶化と同時にカーボンナノチューブの直径の選別を行うという試みは一切なされていない。

[0006] 以上述べてきたカーボンナノチューブの分離精製、ならびに可溶化とは別に、直径、長さ、もしくはキラリティーが揃ったカーボンナノチューブを直接合成する方法も研究開発されている。

[0007] 一般にカーボンナノチューブには、多層のものと単層のものとが存在し、特に単層カーボンナノチューブは、次世代の電子デバイスとしての用途が期待されている。しかしながら、この単層カーボンナノチューブを、安価、多量、効率的、かつ簡便に製造し得る技術は、これまで見出されていないのが実状である。例えば、単層カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク放電法やレーザー気化法などが開示されているが、これらの方法は、製造コストが高くつく上、量産が困難である。また、カーボンナノチューブの直径は反応温度、ならびに触媒金属の粒子径に依存していると考えられており、前記のアーク放電法やレーザー気化法では、反応系中での厳密な温度制御や触媒金属の粒子径の制御が困難であるため、所望の直径を有する均質な

カーボンナノチューブを得ることは難しい。さらに、触媒を用いた通常の気相合成法では、反応性の高いアセチレンや一酸化炭素が原料として用いられる。このような触媒を用いた通常の気相合成法では、触媒担体細孔外でカーボンナノチューブの成長が進行するため、該カーボンナノチューブの直径が制御されず、また、多層化が進行しやすいという問題がある。

[0008] 特許文献1:特開平06-228824号公報

特許文献2:特開平08-231210号公報

特許文献3:特開2000-72422号公報

非特許文献1:板東ら:Appl. Phys. A67, p. 23(1998)

非特許文献2:Ebbesenら:Nature. 367, p. 519(1994)

非特許文献3:Advancec Materials. 10, p. 611(1998)

非特許文献4:村上ら: Chem. Phys. Lett. 378, p481(2003)

非特許文献5:Kukoveczら:Phys. Chem. Chem. Phys. 5, p582(2003)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] カーボンナノチューブは、その多層、単層の別や直径、キラリティーによりその物性が著しく異なることが知られており、この先期待される電子材料への応用には、その構造の制御が不可欠と言える。先述のように、製造段階から単一の組成のカーボンナノチューブを合成する試みは広く行われており、触媒の種類、形状等を工夫することで多層、単層の作り分けは制御できるようになったものの、直径、長さ、キラリティーを制御するまでには至っていない。

[0010] このように、従来のカーボンナノチューブの製造方法では、特定の構造を持つカーボンナノチューブを選択的に製造することは困難である。

[0011] このような背景において、本発明は、特定の直径、長さを選別可能なカーボンナノチューブの精製方法および当該精製方法を用いて精製されたカーボンナノチューブを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上述した課題を解決し、目的を達成するため、本発明は、通常の溶媒には溶解さ

れないカーボンナノチューブに特定のテンプレート化合物を介在させることによって溶媒中に抽出させ、該溶媒からカーボンナノチューブを精製・回収するものである。

[0013] 即ち、本発明のカーボンナノチューブの精製方法は、共役環状構造を含むレセプター部位と前記レセプター部位を複数固定するためのスペーサー部位とで構成されるテンプレート化合物が溶解された溶液中にカーボンナノチューブを添加し、特定のカーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程と、抽出したカーボンナノチューブを回収する工程を有することを特徴とする。

また、カーボンナノチューブを抽出させる工程において、超音波照射を行うことを特徴とする。

また、カーボンナノチューブを回収する工程において、遠心分離を行うことを特徴とする。

さらに、カーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程において、溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用いることを特徴とする。

ここでTHFとしては、2-メチルテトラヒドロフランや2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン等のTHF誘導体も含む。但し、汎用性、取り扱い性やコストの点からTHFを用いることが好ましい。なお、本発明で抽出とは溶液中にカーボンナノチューブを溶解もしくは分散させた状態を意味する。

[0014] また、本発明のカーボンナノチューブは、ラマン散乱測定により得られるスペクトルの $200\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるピークの半値幅が $20\text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする。

さらに、本発明のカーボンナノチューブは、テンプレート化合物のポルフィリン骨格に配位していた金属元素を表面に担持していることを特徴とする。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、不純物を除去するとともに、特定の直径や長さが選別されたカーボンナノチューブを簡便に得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、テンプレート化合物を説明する図。

[図2]図2は、SWCNTとテンプレート化合物の配位状態を説明する図。

[図3]図3は、精製前後のラマン散乱スペクトルを表す図。

[図4]図4は、図3の測定結果の波数 $100\sim 250\text{cm}^{-1}$ を拡大したスペクトルを表す図。

[図5]図5は、選別処理前後のSWCNTの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を表す図。

。

[図6]図6は、精製前後のラマン散乱スペクトルを表す図。

[図7]図7は、実施例2のラマン散乱の波数 $100\sim 250\text{cm}^{-1}$ を拡大したスペクトルを表す図。

[図8]図8は、実施例2の精製前後のSEM写真を表す図。

[図9]図9は、実施例2の精製前後のTEM写真を表す図。

[図10]図10は、実施例3のラマン散乱の波数 $100\sim 250\text{cm}^{-1}$ を拡大したスペクトルを表す図。

[図11]図11は、実施例3の精製前後のSEM/EDXの測定結果を表す図。

[図12]図12は、実施例3の精製前後のTEM写真を表す図。

[図13]図13は、実施例4の精製前後のSEM写真を表す図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下に、本発明のカーボンナノチューブ及びその精製方法にかかる実施の形態及び実施例について図面に基づいて詳細に説明する。なお、これらの実施の形態及び実施例により本発明が限定されるものではない。

[0018] 本発明の精製方法で用いるテンプレート化合物は、図1に示した様に、スペーサー部位とレセプター部位とからなる分子である。スペーサー部位は、複数のレセプター部位をナノチューブの包接が可能な角度と距離にある程度固定する役割を担う。典型的な例としては、ポルフィリン、ナフタレン、ベンゼン、ジフェニルアセチレン等が挙げられる。

[0019] 一方、レセプター部位は、平面性が高くナノチューブ表面のような曲率を持った $\pi$ 平面に対し、親和性の高い構造が好ましい。例えば、共役環状構造であるポルフィリンやピレンのような骨格が挙げられる。ポルフィリン構造はスペーサー部位、レセプター部位、いずれにも用いることが可能であるが、その中心金属は、亜鉛、鉄、ニッケル等の周期律表1～15族のいずれの金属でもよいし、金属元素を含まない、フリーベースポルフィリンでもよい。ただし、亜鉛等のルイス酸性を有する金属は、ルイス塩

基であるカーボンナノチューブ表面を覆う $\pi$ 平面に対しより高い親和性を示すと考えられ、レセプター部位としてより好ましい。

[0020] また、テンプレート化合物は、分離したいカーボンナノチューブの直径にあわせて、複数のレセプター間の距離と角度を自由に設計することができることから、原理的には、あらゆる直径のカーボンナノチューブに対応できる。

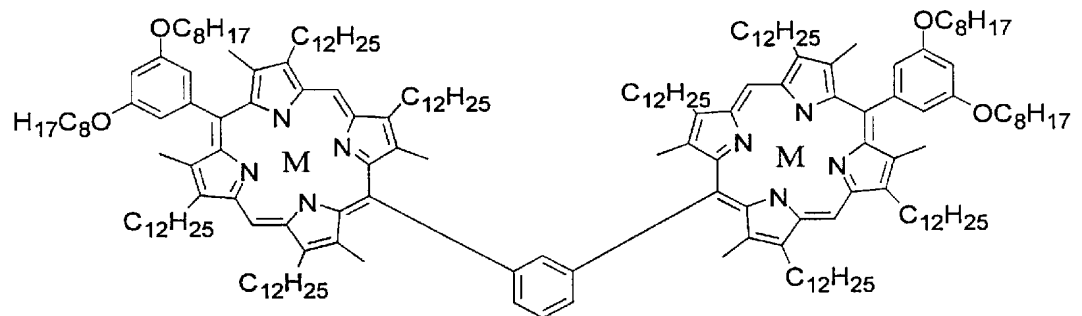
なお、複数のレセプター部位の化学構造は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0021] テンプレート化合物として、レセプター部位とスペーサー部位との少なくとも一方に親油性の置換基を有するテンプレート化合物を用いると、テンプレート化合物とカーボンナノチューブとの会合体の有機溶媒への溶解性が向上し、特定の直径カーボンナノチューブを有効に有機溶媒中に溶出させることができる。

親油性の置換基は、炭素数3以上の置換基であることが好ましく、プロピル基やブチル基等の脂肪族系置換基、ベンジル基等の芳香族系置換基、またはシクロヘキシル基等の環状脂肪族系の置換基等を基本骨格とするものを例示することができるが、これらに限定されない。これらの置換基の一部に水酸基、エステル結合、アミノ基、エーテル結合等の炭素以外の元素を含むものがあることもよい。

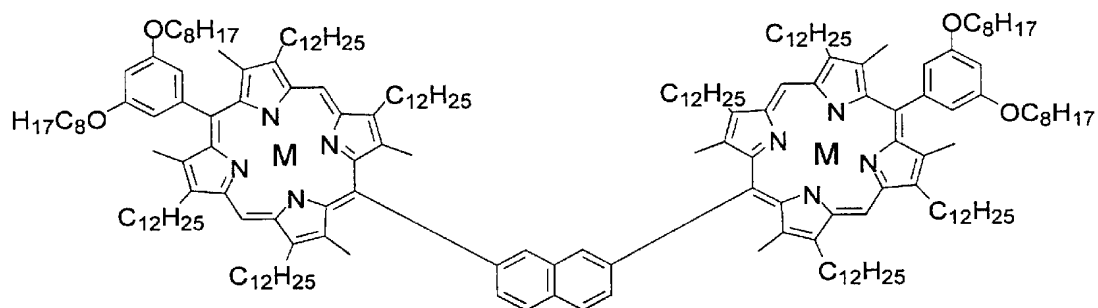
[0022] 以上説明したテンプレート化合物の一例として、以下の構造のものが挙げられる。

[化1]

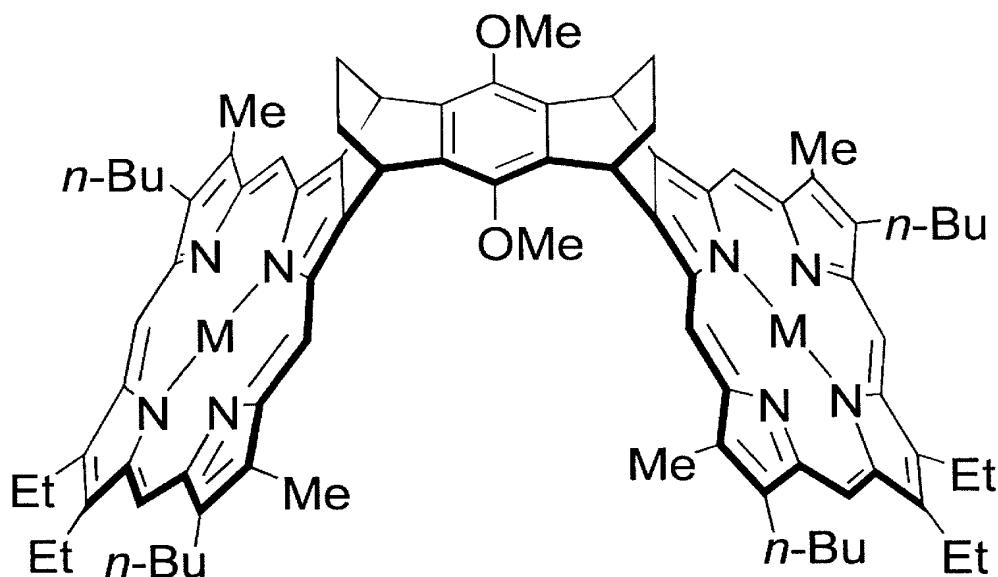




[0023] [化2]



[0024] [化3]



[0025] 上記の構造式中のMは、前記した金属元素または水素原子を示す。以下、化合物(a)をM-1, 3-DPB、化合物(b)をM-2, 7-DPN、化合物(c)をM-Polycoと称することがある。

[0026] 本発明で使用するカーボンナノチューブとは、単層、多層、いずれでもよく、直径、長さ、キラリティー等その構造などは特に限定されない。また、チューブ状の骨格に置換基、官能基等を有するものでもよく、チューブ内にフラーレンや他の有機、無機化合物を内包しているものでもよい。チューブを構成する元素は炭素だけでなく、他の元素を含んでもよく、さらに炭素以外の元素のみからなるチューブ状の化合物でもよい。以上挙げたナノチューブの製造方法などは特に限定されない。例えば、グラファイト、炭化水素、アルコール、一酸化炭素等を原料とし、アーク放電法、レーザー気

化法、CVD法等により合成されたカーボンナノチューブが挙げられる。このように合成されたカーボンナノチューブを酸で洗浄したり、炉内で燃焼させることによりある程度の不純物を除いたものでもよい。

- [0027] 本発明で使用するカーボンナノチューブを溶液中に抽出するための溶媒はTHFが好ましいが、THFに限定されるものではなく、テンプレート化合物を溶解するものであればよく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトニトリル、ジエチルエーテル等が挙げられる。
- [0028] カーボンナノチューブを抽出させる工程では、超音波照射、攪拌、加熱等が適用可能であるが、ナノチューブが作る強固なバンドルをほどく効果が期待できることから超音波照射を用いることが好ましい。また、超音波照射装置には、バス型、ホーン型等があるが、いずれでもよい。ただし、ホーン型はカーボンナノチューブを含む懸濁液に直接作用することから、バンドルをほどく効果がより大きいと期待される。
- [0029] 抽出したカーボンナノチューブを回収する工程では、遠心分離を用いて溶解せずに懸濁しているカーボンナノチューブ、その他不純物を沈降させ、上澄み液を固体が混入しないように慎重にピペットで吸い上げるか、デカンテーションにより固液を分離する。遠心分離に代えて、自然沈降や濾過による固液分離を用いることも可能である。
- [0030] 上澄み液に含まれるカーボンナノチューブとテンプレート化合物との会合体から両者を分離し、純粋なカーボンナノチューブを取り出す工程は、温度を変える(加熱、もしくは冷却)、他の溶剤を添加する、光、超音波等の物理的な刺激を与える、レセプター部位とナノチューブ表面との超分子結合を阻害する試剤を加える、等によりカーボンナノチューブ、テンプレート化合物とそれらの会合体との間の平衡を前者の側に移行させることにより行われる。本発明においては、室温下、数時間静置しておくことにより、カーボンナノチューブの沈殿が得られた。それを再び遠心分離し、固液を分離し、固体に溶媒を加え、超音波照射して洗浄することで、直径の選別されたカーボンナノチューブが得られる。

## 実施例 1

- [0031] 本実施例では、スペーサーとしてナフタレン、レセプターとして中心に亜鉛金属を有するポルフィリンを用いた。以下テンプレート化合物Aと称する。テンプレート化合物A約0.3mgを溶媒1mlに加えて溶解させ、均一な溶液にした後、約1mgの単層カーボンナノチューブ(以下、SWCNTという)を加えた。用いた溶媒はテトラヒドロフラン(THF)であるが、用いることのできる溶媒はテンプレート化合物を溶解させることができれば、何れの溶媒も適用可能である。例えばクロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトニトリル、ジエチルエーテルなどである。
- [0032] 得られた懸濁液に対し、約10分間の超音波照射を行った後、約15分間、遠心分離を行った。この状態の懸濁液で、テンプレート化合物と親和性が高いSWCNTはテンプレート化合物と会合体を形成し、溶媒中に溶解、もしくは高分散している。一方、テンプレート化合物と親和性の小さいSWCNTは溶媒中に分散することなく、遠心分離により沈殿物(B)となる。この時同時に不純物も沈殿となる。上澄み液は、テンプレート化合物と親和性の高いSWCNTが溶解、もしくは分散している黒色の液体である。
- [0033] テンプレート化合物とSWCNTとの親和性は、テンプレート化合物のスペーサー部位の大きさと、スペーサー分子とレセプター部位の成す角度によりきまる。テンプレート化合物が作り出す空間によって包接される直径を有するSWCNTがテンプレート化合物と会合体を形成し、溶媒中に抽出可能となる。この状態を模式的に図2に示した。
- [0034] 次に、黒色の上澄み液をピペットにより吸い上げることで、固液分離を行い、しばらく上澄み液を室温で放置すると黒色の沈殿が得られた。約15分間の遠心操作の後、テンプレート化合物を含む上澄み液を回収し、黒色沈殿に対し溶媒(1ml)を加え、約5分間の超音波照射、約15分間の遠心操作の後、再び上澄み液を回収することで沈殿の洗浄を行った。沈殿を室温、真空下乾燥した後にラマン散乱測定を行うとともに、必要に応じて電子顕微鏡による分析を行った。

[0035] ラマン散乱の測定は、上記洗浄後の沈殿を測定した。レーザー光源としては514.5nmのレーザー光を用いた。その測定結果を図3に、波数100〜250 $\text{cm}^{-1}$ を拡大したナローズペクトルを図4に示した。下記に示す手順で半値幅を測定した結果、上記選別操作前のSWCNTを測定した場合には21 $\text{cm}^{-1}$ であったのに対し、選別後では20 $\text{cm}^{-1}$ となった。

[0036] 上記選別の操作と同様な操作を、別のSWCNTサンプルを用いて繰り返し行ったが、何れも20 $\text{cm}^{-1}$ 以下となった。

なお、図3中の数値は各最大ピーク頂点(1593 $\text{cm}^{-1}$ )における散乱光の強度を示している。また、図4の括弧内の数値は、ピーク頂点の波数とその強度を示している。

[0037] [半値幅の測定方法]

ピークの頂点における強度の半分の強度ところに横軸に平行な線を引き、この直線とピークとの交わり2点間の波数を半値幅とした。例えば、図4の精製後のピークではピーク頂点の強度は1741でその半分の871のところ横軸に平行な線を引き、ピークとの交わり(2点)を取り、その間の波数を読むと20 $\text{cm}^{-1}$ であった。

[0038] 図4で、ピーク位置はSWCNTの直径を反映している。ピーク位置とSWCNTの直径の関係については、上記非特許文献5に記載されている。

[0039] ラマン散乱測定で、150〜300 $\text{cm}^{-1}$ に現れるピークよりSWCNTの直径を求める関係式はいくつか見いだされており、例えば、非特許文献5にも、以下に記すような複数の式が引用されている。

$$(1) \quad \omega = (224/d) + 14$$

$$(2) \quad \omega = (232/d) + 6.5$$

$$(3) \quad \omega = (214/d) + 6$$

$$(4) \quad \omega = 234/d$$

$$(5) \quad \omega = 248/d$$

ここで、 $\omega$ はラマン散乱測定で検出されたピーク波数で単位は $\text{cm}^{-1}$ 、 $d$ はSWCNTの直径で単位はnmである。

[0040] (1)式によると、図3および図4の選別後のSWCNTの直径は1.28nmである。選別操作により半値幅が減少していることから、選別後のSWCNTは直径1.28nmの

SWCNTの存在割合が増大していることを示しており、本実施形態の選別方法がSWCNTの直径の選別に有効であることが明らかである。

[0041] 次に、選別処理前後のSWCNTを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。その結果を図5に示した。選別前、多数の異物が観察されたが、選別後には異物は認められず、SWCNTのみが観察された。このことから、本選別の操作は、SWCNTから異物を取り除く精製の効果も有することが明らかとなった。

[0042] 更に、上記選別操作前後のラマン散乱スペクトルを、レーザー光源を785nmに変更して測定した。その結果を図6に示した。図6の括弧内の数値は、ピーク頂点の波数とその強度を示している。選別前、ピークは3カ所あったが、選別後 $170\text{cm}^{-1}$ と $206\text{cm}^{-1}$ の2つのピークはほぼ消滅し、1つに減少していた。このことから選別操作による精製の効果が明らかとなった。

## 実施例 2

[0043] 実施例2では、実施例1で使用したテンプレート化合物Aに代えて、スペーサーとしてベンゼン環、レセプターとして中心に亜鉛金属を有するポルフィリンを用いた $\text{Zn}_2$ -1, 3-DPB(以下、テンプレート化合物Bと称する)を使用した。

また、カーボンナノチューブの抽出操作における遠心分離により生じた沈殿物(前記沈殿物(B)に相当する)について、さらにTHFを加えて再度SWCNTを抽出した点が実施例1と異なる。

[0044] 実施例2では、2.5mgのテンプレート化合物BをTHF(6ml)に溶解し、これに3.3mgのSWCNTを加え、乳鉢で約30分間、磨り潰しながら混合した。次にこの懸濁液をTHF(3ml)でガラス容器に移し、42kHzで3時間、超音波照射を行った後、得られた懸濁液に対し15分間の遠心分離を行った。遠心分離後の上澄み液には、特定の径を持ったSWCNTとテンプレート化合物Bとが会合体を形成してTHF中に溶解または高分散(以降単に溶解と称する)していると考えられる。

[0045] 一方、テンプレート化合物Bと安定な会合体を形成できないSWCNTは、THF中に溶解せず、遠心分離により不純物とともに沈殿物となる。以下、この沈殿物を第1残留物と称する。なお、一部のテンプレート化合物Bは、THFに溶解せず第1残留物に取り込まれている。

- [0046] SWCNTとテンプレート化合物Bとが会合体を形成して溶解している上澄み液をピペットで採取し、この上澄み液に対し1時間の遠心分離を行い、得られた沈殿をTHF (6ml)で洗浄した後、室温、真空下乾燥して選別後のSWCNTを得た。以下、この選別後のSWCNTを第1抽出物と称する。一方、洗液は先の遠心分離後の上澄み液と合わせ、濃縮、乾燥し、テンプレート化合物Bを回収した。これを第1回収物と称する。
- [0047] 次に、第1残留物にTHF (6ml)を加え、先と同様の条件下、超音波照射を18時間行い、第1抽出物を得たときと同様の方法で遠心分離を行った。上澄み液を除いた後の固体は、真空下乾燥し、第2残留物とした。次に、上澄み液に対し4時間の遠心分離を行い、得られた沈殿をそのままを室温、真空下乾燥した。以下、この沈殿を第2抽出物と称する。一方、先の遠心分離後の上澄み液は、第1回収物と合わせ、濃縮、乾燥した。
- [0048] 上記により得た抽出物および残留物を、ラマン散乱測定、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)により分析した。なお、特に断りの無い限り、SEMは倍率10万倍で観察した。
- [0049] ラマン散乱測定による分析は、実施例1と同様の条件と方法で行なった。図7に785nmのレーザー光源を用いたラマン散乱スペクトルの100〜250 $\text{cm}^{-1}$ の波数領域を拡大したナロースペクトルを示した。
- [0050] 図7のラマンスペクトルは、式(1)により求めたSWCNTの直径を用いると以下のよう解釈できる。すなわち、精製前に主に存在した、直径1.43nm(173 $\text{cm}^{-1}$ )と直径1.53nm(162 $\text{cm}^{-1}$ )のSWCNTのうち、直径1.43nm(173 $\text{cm}^{-1}$ )のものが、2回の抽出操作により優先的に抽出され、結果として直径1.53nm(162 $\text{cm}^{-1}$ )のSWCNTがより多く残留したと考えられる。
- [0051] 次に、選別処理前後のSWCNTをSEMにより測定した。その結果を図8に示した。SEMでは、選別前のSWCNTには多数の異物が観察されたが、選別後の第2抽出物中には異物は認められず、SWCNTのみが存在することが観察された。このことから、本実施例の操作においても、SWCNTから異物を取り除く精製の効果が認められた。

- [0052] 図9に、第1抽出物のTEM写真(倍率50万倍)を示す。この写真から、得られたSWCNTは、直径が揃った複数本のカーボンナノチューブが集合してバンドルを形成したものであることが分かる。

### 実施例 3

- [0053] 実施例3では、テンプレート化合物として、レセプターの中心に配位した金属元素が亜鉛である $\text{Zn}_2$ -Polycon(以下、テンプレート化合物Cと称する)を使用した。

本実施例では、テンプレート化合物の種類が異なる点、最初の超音波照射を17時間行った点を除き、実施例2と同様の方法で特定の直径のSWCNTを選別して抽出し、得られた抽出物および残留物について、実施例2と同様に、ラマン散乱、SEM、TEMにより分析した。

- [0054] 図10に785nmのレーザー光源を用いたラマン散乱スペクトルの波数 $100\sim 250\text{cm}^{-1}$ を拡大したナロースペクトルを示した。なお、図10の括弧内の数値は、ピーク頂点の波数を示している。

図10のラマン散乱測定結果において、式(1)によりSWCNTの直径を求めると、本実施例でも実施例2と同様に、選別操作によって直径 $1.43\text{nm}$ ( $173\text{cm}^{-1}$ )のSWCNTが優先的に抽出されていることが分かる。また、第1抽出物と第2抽出物のラマン散乱スペクトルのピーク位置は同一であることから、同一の直径のSWCNTが選別されていることが分かる。

- [0055] さらに、実施例2と本実施例の残留物における $162\text{cm}^{-1}$ と $173\text{cm}^{-1}$ のピークの強度比を比較すると、本実施例の方が $162\text{cm}^{-1}$ のピークに対し $173\text{cm}^{-1}$ のピークがより小さいことが分かる。これは、本実施例の方がより多くの直径 $1.43\text{nm}$ ( $173\text{cm}^{-1}$ )のSWCNTが抽出されたものと考えられ、テンプレート化合物の化学構造が変わることによって選別の様子が変わってくることを示している。

- [0056] なお、 $514.5\text{nm}$ のレーザー光源を用いたラマン散乱スペクトルの $200\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅を測定した結果、第2残留物では $21\text{cm}^{-1}$ であったのに対し、第1、第2抽出物では $20\text{cm}^{-1}$ となった。

- [0057] 次に、図11に選別処理前後のSWCNTのSEMと蛍光X線(以下EDX)の測定結果、図12に選別処理前後のSWCNTのTEM写真を示す。

SEMでは、選別前のSWCNTと第1の残留物中に多数の異物が観察されたが、選別後の第2抽出物中には異物は認められず、SWCNTのみが観察され、本実施例の操作による精製の効果を確認できた。また、TEM写真においても、選別前のSWCNTに多数の異物が観察されたが、選別後の第2抽出物中には異物は認められず、SWCNTのみが観察され、SEMと同様に精製の効果を確認できた。

- [0058] また、EDX測定では、第1抽出物中に、精製前のSWCNT中には無いZnが認められた。これはテンプレート化合物CとSWCNTとが会合体を形成したとき、レセプター部位のポルフィリン骨格に配位していたZnがSWCNTに転移して、選別されたSWCNTの表面に担持されたためと考えられる。すなわち、本発明のカーボンナノチューブの精製方法によれば、テンプレート化合物のレセプター部位であるポルフィリン骨格に特定の金属元素を配位させることにより、精製後のSWCNTに前記特定の金属元素を担持させることが可能となる。なお、この際、金属元素のみがカーボンナノチューブに担持された形態とポルフィリン骨格に金属元素が配位された状態でカーボンナノチューブに担持された形態がありうる。

#### 実施例 4

- [0059] 本実施例では、テンプレート化合物B ( $Zn_2-1$ , 3-DPB)の金属元素をZnからNiへ変更した点と、最初の超音波照射を14時間行った点以外は実施例2と同様の方法でSWCNTを精製し、得られた第2の抽出物および第1の残留物について、実施例2と同様の方法でSEMにより観察した。この結果を図13に示す。
- [0060] 本実施例でも、選別前のSWCNTと第1の残留物中に多数の異物が観察されたが、選別後の第2抽出物中には異物は認められず、SWCNTのみが観察され、精製の効果を確認できた。
- [0061] 直径を選別したSWCNTは、例えばゲル濾過クロマトグラフィー法等によって、長さを選別することも可能である。すなわち、3次元網目構造を持つような多孔質ゲルを使った分子ふるいをクロマトグラム用のカラムに充填し、分子の大きさを選別するような方法と組み合わせることで、長さを選別するというものである。
- [0062] 本発明のテンプレート化合物を用いる精製法によりSWCNTの直径が選別されているため、上記クロマトグラフィー等による分子の大きさの選別と組み合わせることに



より、SWCNTの長さが選別できるというメカニズムである。この場合、本発明の精製法と組み合わせるクロマトグラフィーとしては、分子の空間的な大きさを選別する方法と、分子の質量を選別する方法が共に適用可能である。これはSWCNTが単一の炭素原子で形成されているため、予め直径が選別されていれば、引き続き空間的な大きさを選別しても、質量を選別しても、結果として長さが選別されることになるためである。従って、本発明の精製法に続き各種液体クロマトグラフィーを適用することで、直径のみではなく、長さも選別されたSWCNTを入手可能となる。

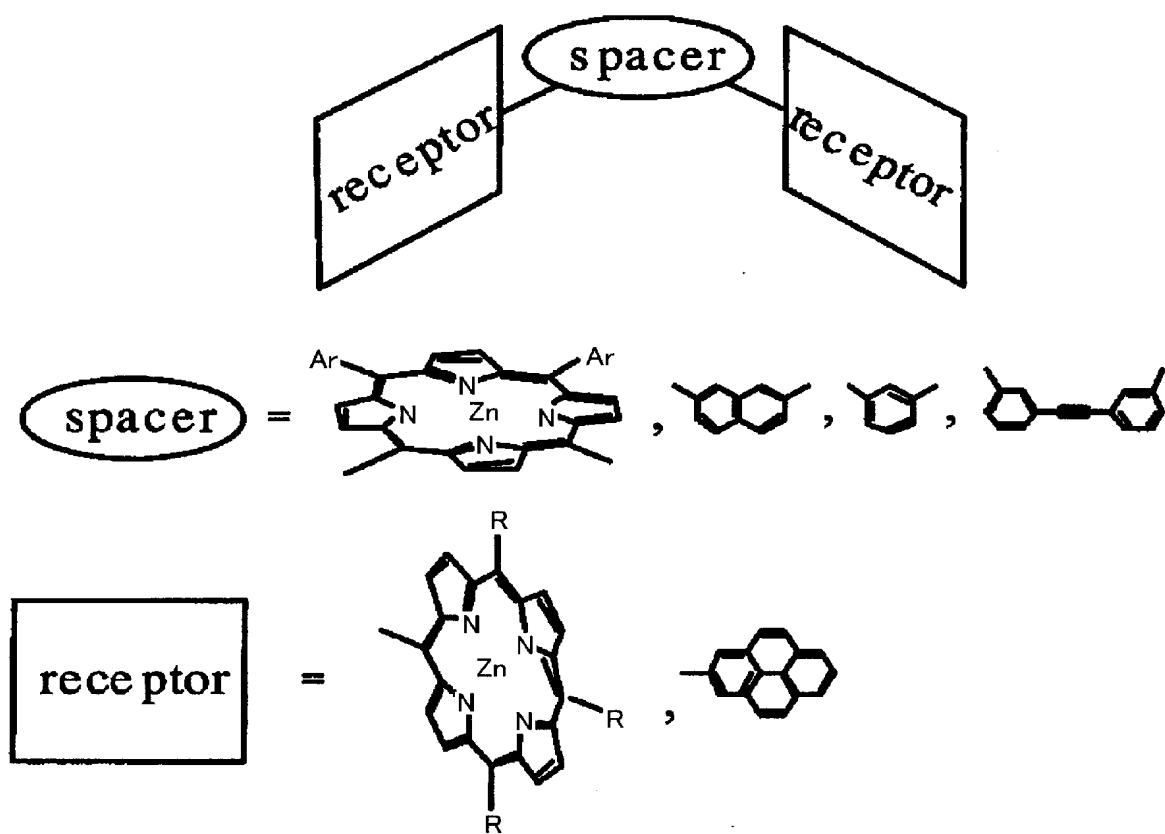
### 産業上の利用可能性

- [0063] 本発明の精製法により直径が揃ったものとして選別された単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、超高集積化が可能な分子素子、水素を始めとする各種ガスの吸蔵材料、電界放出ディスプレイ(FED)用部材、電極材料、樹脂成形品用添加材などの機能性材料として広く用いられる。
- [0064] また、本発明のポルフィリン骨格に配位していた金属を表面に担持しているカーボンナノチューブは、担持させる金属を適宜選択することによって電気抵抗等の電子物性をチューニングすることが可能となり、電子デバイス等の種々の電子材料へ応用することができる。

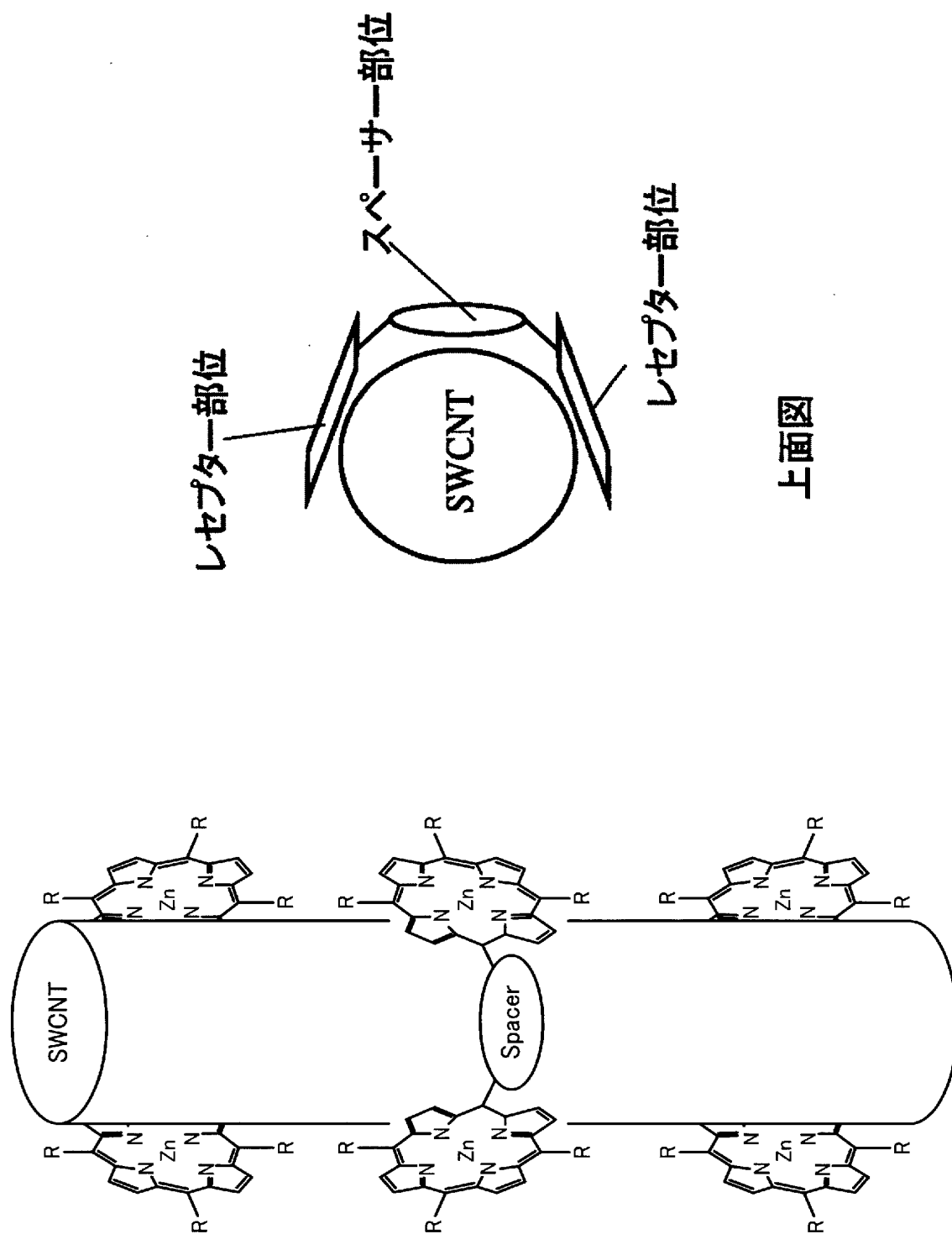
### 請求の範囲

- [1] 共役環状構造を含むレセプター部位と前記レセプター部位を複数固定するためのスペーサー部位とで構成されるテンプレート化合物が溶解された溶液中にカーボンナノチューブを添加し、特定のカーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程と、抽出したカーボンナノチューブを回収する工程を有することを特徴とするカーボンナノチューブの精製方法。
- [2] 前記レセプター部位と前記スペーサー部位との少なくとも一方に親油性の置換基を有する前記テンプレート化合物が溶解された溶液中にカーボンナノチューブを添加し、特定のカーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程と、抽出したカーボンナノチューブを回収する工程を有することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [3] カーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程において、超音波照射を行うことを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [4] カーボンナノチューブを回収する工程において、遠心分離を行うことを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [5] カーボンナノチューブを溶液中に抽出させる工程において、溶媒にテトラヒドロフランを用いることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [6] 前記レセプター部位にポルフィリン又はピレン骨格を有していることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [7] 前記ポルフィリン骨格に金属元素が配位されていることを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブの精製方法。
- [8] ポルフィリン骨格に配位可能な金属元素を表面に担持していることを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [9] 請求項1または2に記載の精製方法によって得られたことを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [10] ラマン散乱測定により得られるスペクトルの $200\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるピークの半値幅が $20\text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

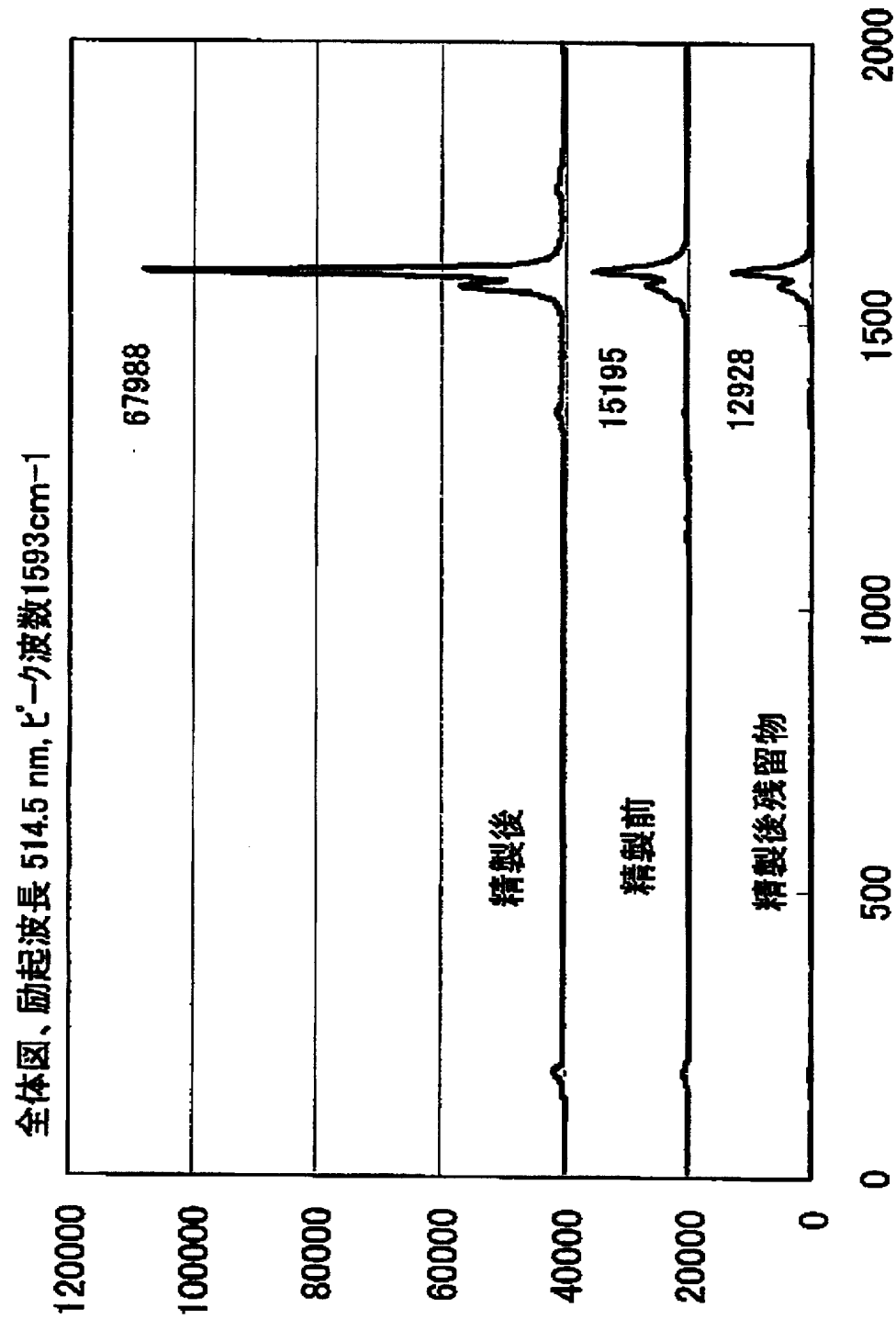
[図1]



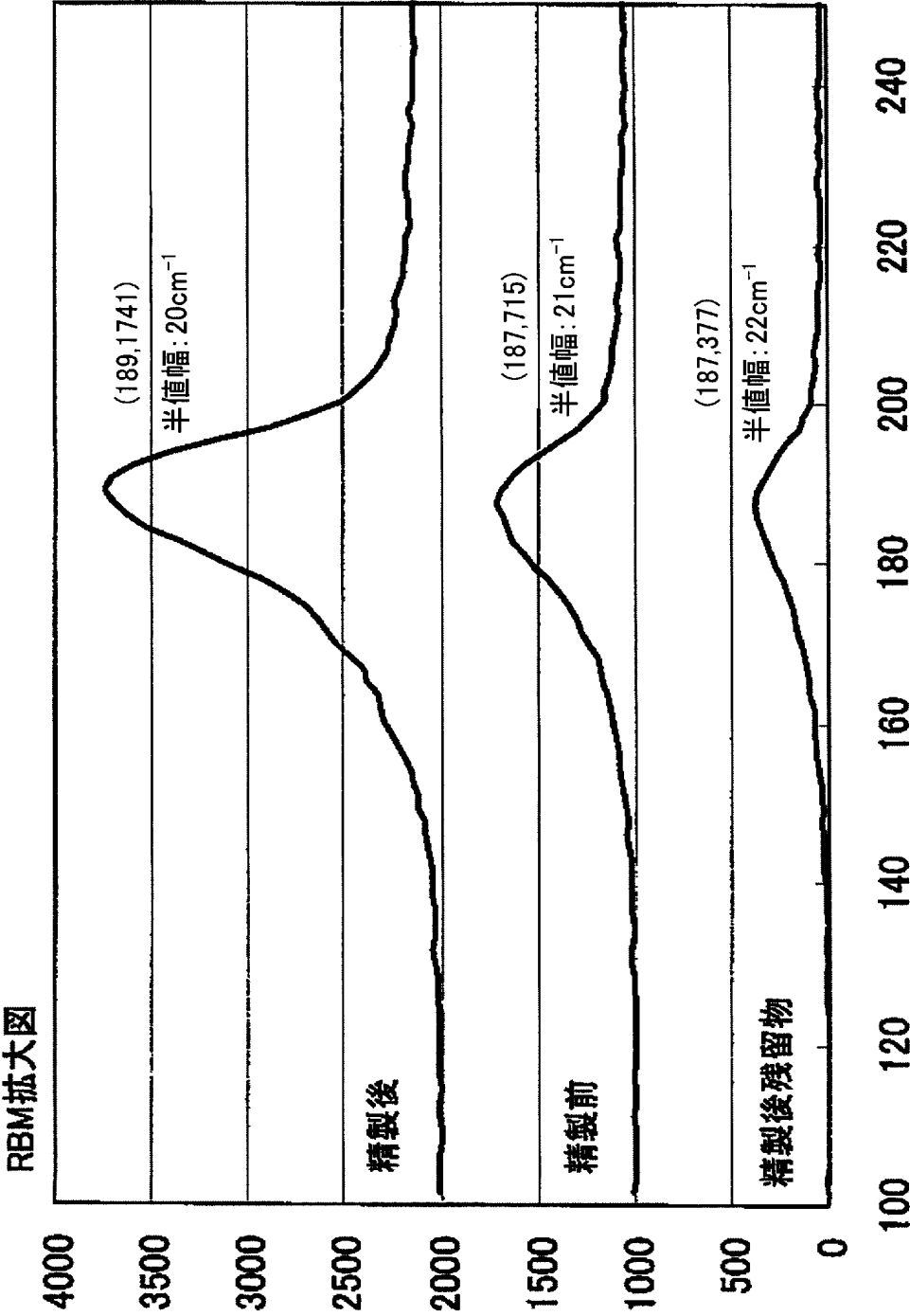
[図2]



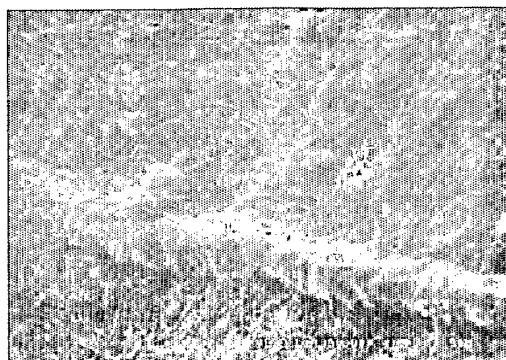
[図3]



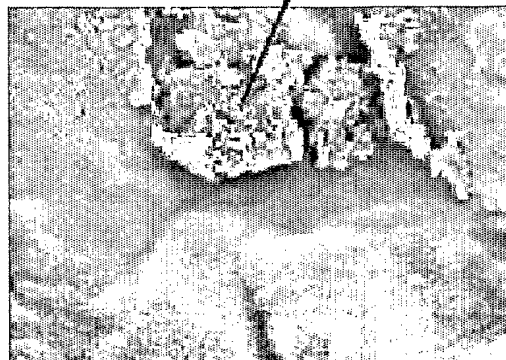
[図4]



[図5]

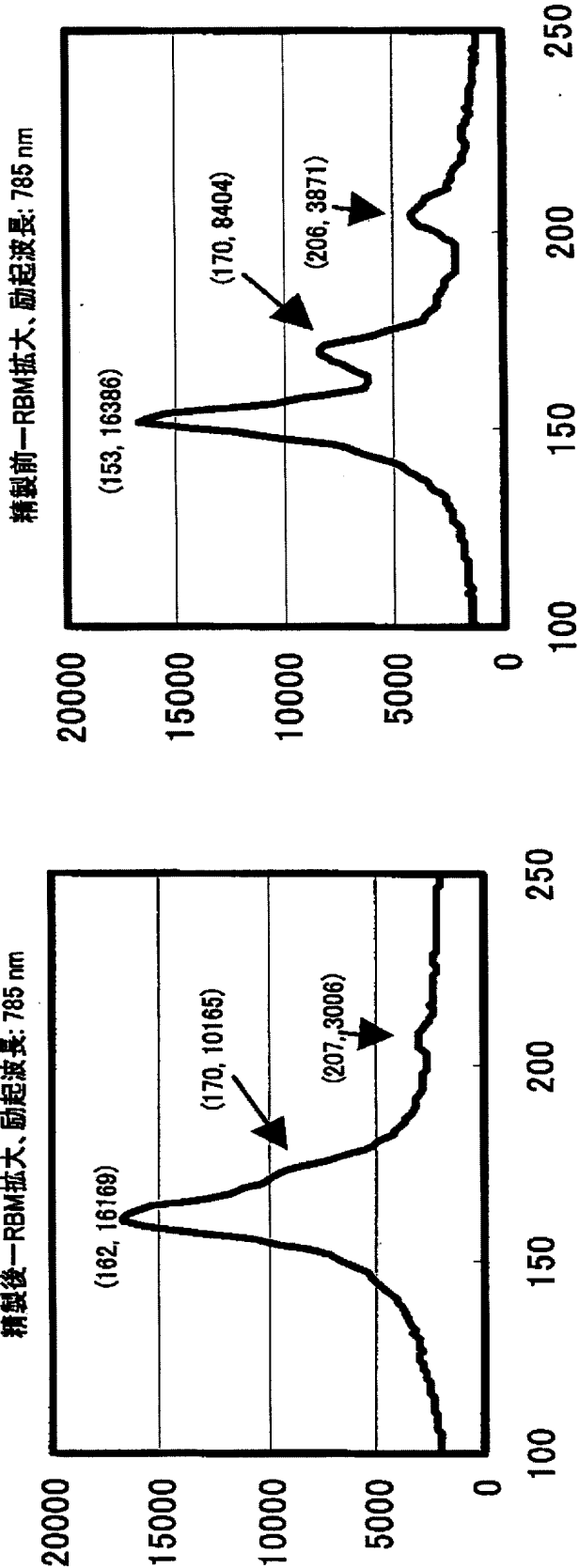


選別処理後



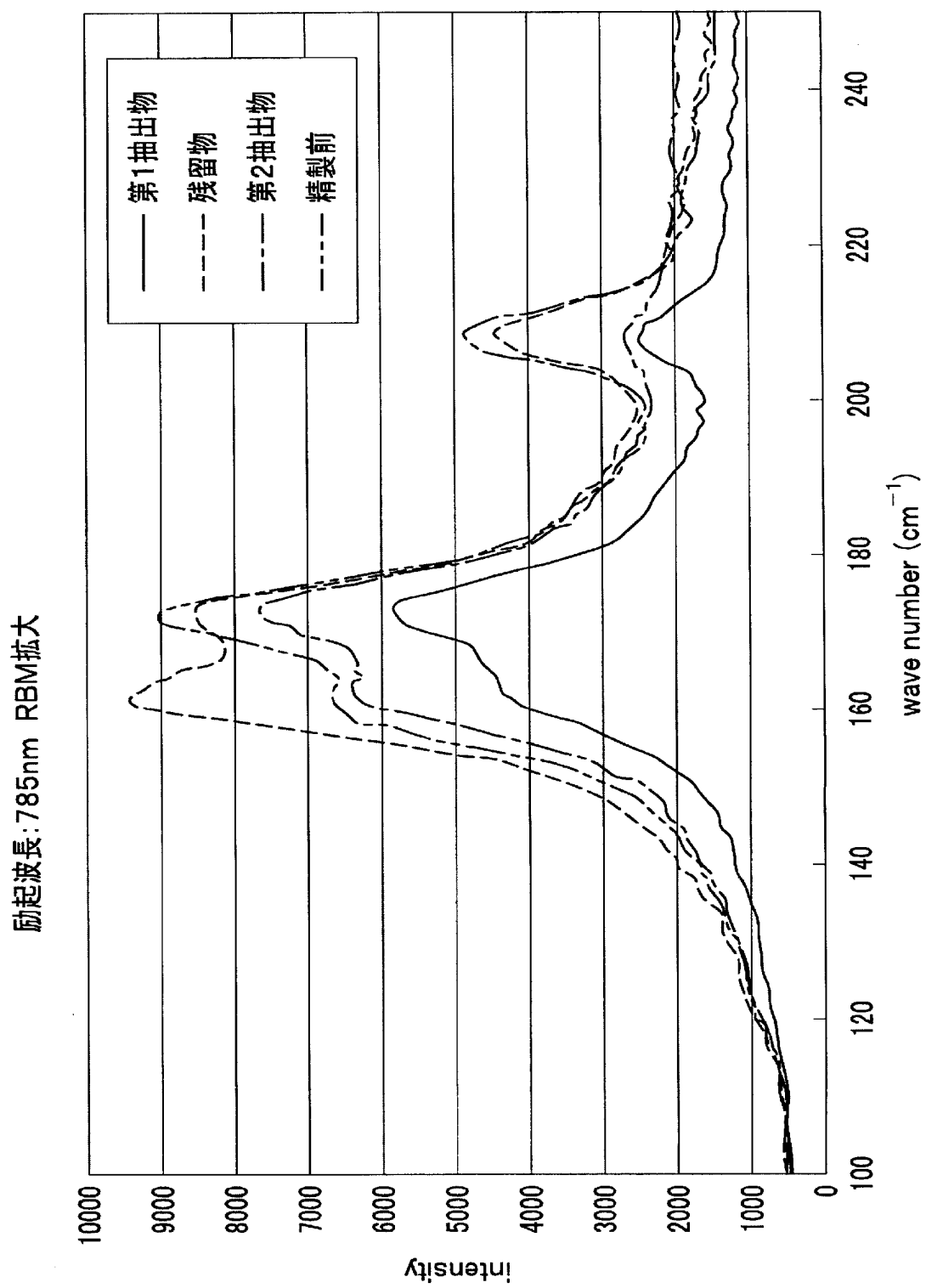
選別処理前

[図6]



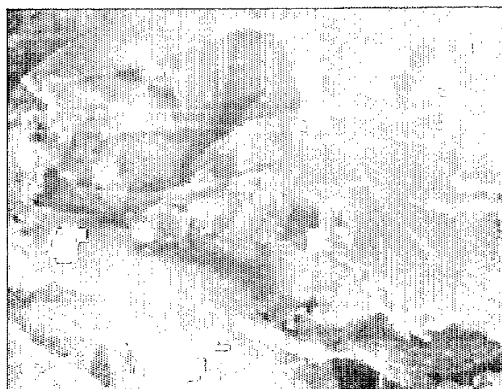


[図7]



[図8]

精製前



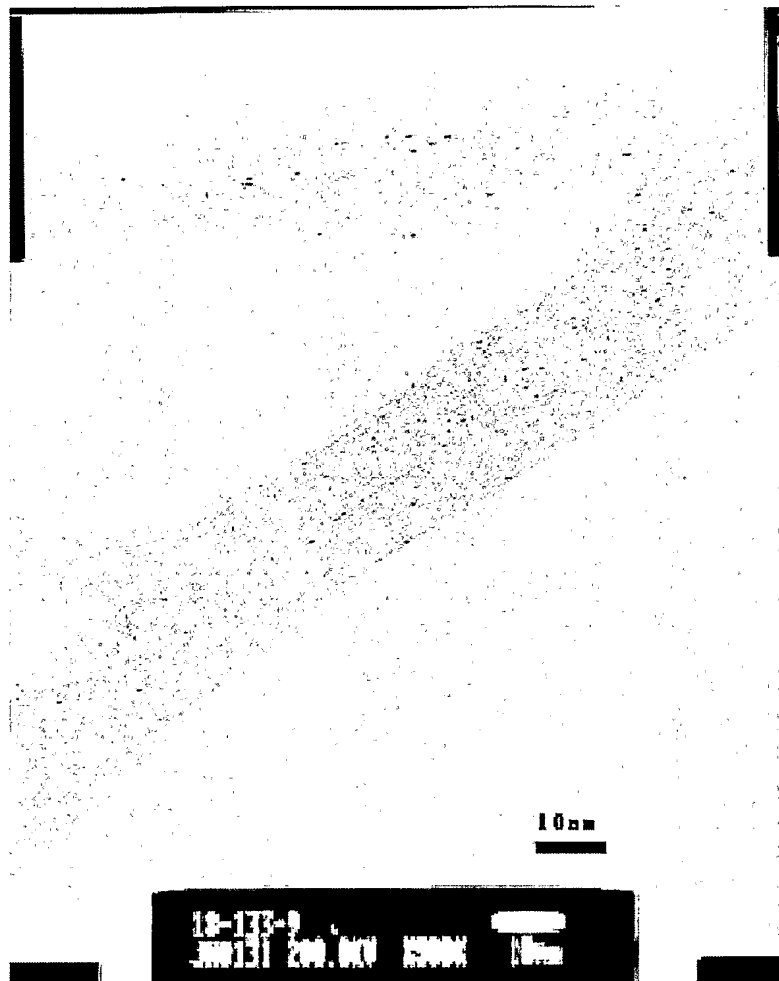
SEM

抽出物



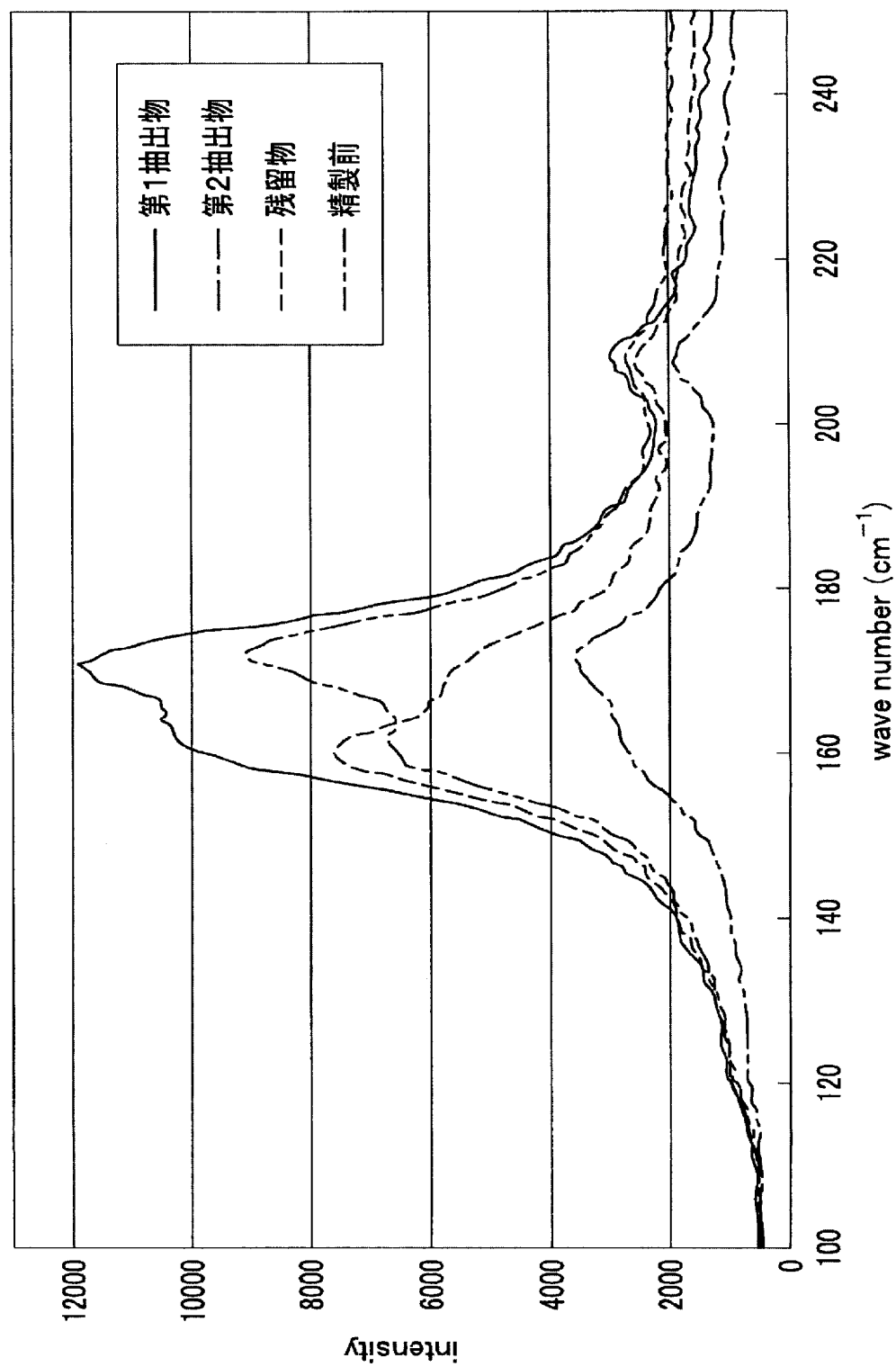
SEM

[図9]

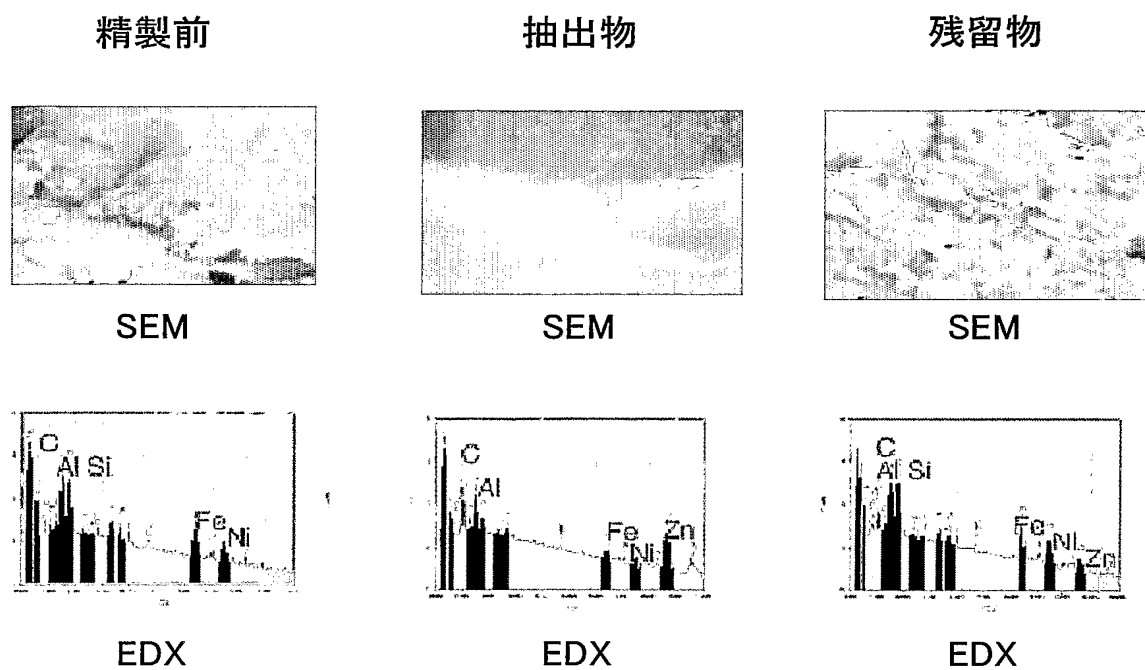


[図10]

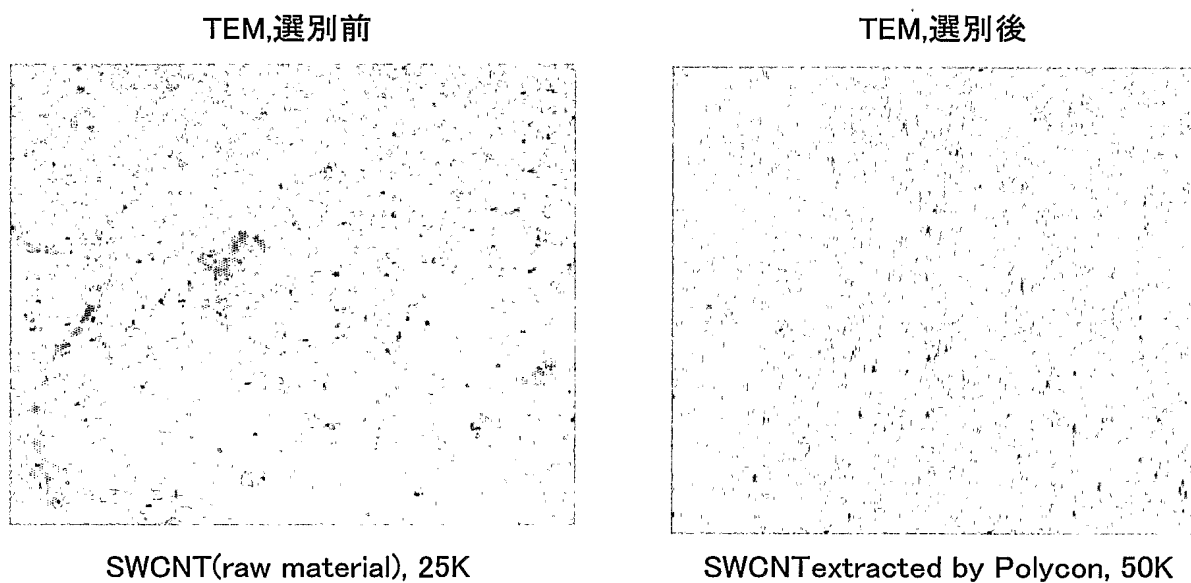
励起波長:785nm RBM拡大



[図11]

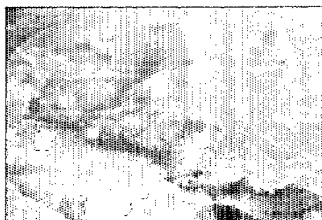


[図12]



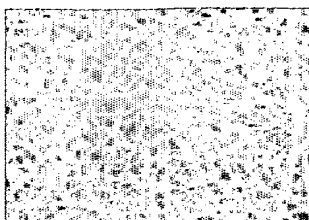
[図13]

精製前



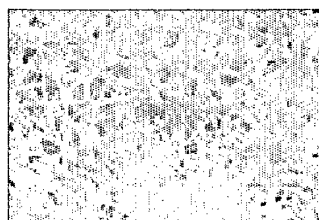
SEM

抽出物



SEM

残留物



SEM

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	A.B. DALTON et al., A functional conjugated polymer to process, purify and selectively interact with single wall carbon nanotubes, Synthetic Metals, 2001, Vol.121, pages 1217 to 1218	9,10 1-8
X	JP 10-273308 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 October, 1998 (13.10.98), Fig. 2 (Family: none)	9,10
X	Takuro NOMURA et al., "Porphyrin Kayoka Carbon Nanotube Kozo to Tokusei", Polymer preprints, Japan, 2003, Vol.52, pages 2855 to 2856	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019606

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-44216 A (Horcom Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text & EP 949199 A1 & US 6576341 B1 & DE 69908016 E	1-7, 9
A	H. UNO et al., Hexagonal Columnar Porphyrin Assembly by Unique Trimeric Complexation of a Porphyrin Dimer with $\pi$ - $\pi$ Stacking: Remarkable Thermal Behavior in a Solid, J.Am.Chem.Soc, 2003, Vol.125, pages 12082 to 12083	1-7, 9



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C01B31/02			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C01B31/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2005年			
日本国実用新案登録公報 1996-2005年			
日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JSTPlus (JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	A.B.DALTON et al, A functional conjugated polymer to process, purify and selectively interact with single wall carbon nanotubes, Synthetic Metals, 2001, vol.121, p.1217-1218	9,10 1-8	
X	JP 10-273308 A (三菱化学株式会社) 1998.10.13 図2, (ファミリーなし)	9,10	
X	野村拓郎他, ポルフィリン可溶化カーボンナノチューブ構造と特性, 高分子学会予稿集, 2003, vol.52, p.2855-2856	8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 25.03.2005		国際調査報告の発送日 12.4.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之	4G 9278
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-44216 A (ホーカム・リミテッド) 2000.02.15 全文, & EP 949199 A1, & US 6576341 B1, & DE 69908016 E	1-7,9
A	H.UNO et al, Hexagonal Columnar Porphyrin Assembly by Unique Trimeric Complexation of a Porphyrin Dimer with $\pi$ - $\pi$ Stacking: Remarkable Thermal Behavior in a Solid, J.Am.Chem.Soc, 2003, vol.125, p.12082-12083	1-7,9